

## ● EPODOC / EPO

PN - JP4225072 A 19920814  
 PD - 1992-08-14  
 PR - JP19900415244 19901227  
 OPD - 1990-12-27  
 TI - LIQUID PIGMENT  
 IN - TAJIRI KOJI; ADACHI TERUHIKO; YUGAMI KATSUHIRO  
 PA - TEIJIN LTD  
 IC - C08K5/00 ; C08K5/10 ; C09B67/46 ; C09D17/00 ; D01F1/04 ; D01F6/90 ; D06P1/52 ; D06P1/60 ; D06P3/52

## ● WPI / DERWENT

TI - New liq. pigment with specified viscosity and volumetric expansion coefft. - for colouring master batch of fibre resins, has good workability  
 PR - JP19900415244 19901227  
 PN - JP4225072 A 19920814 DW 199239 C09B67/46 006pp  
 - JP2598168B2 B2 19970409 DW 199719 C09B67/46 005pp  
 PA - (TEIJ ) TEIJIN LTD  
 IC - C08K5/00 ; C08K5/10 ; C09B67/46 ; C09C3/10 ; C09D17/00 ; D01F1/04 ; D01F6/90 ; D06P1/52 ; D06P1/60 ; D06P3/24 ; D06P3/52  
 AB - J04225072 Liq. pigment, which is liquid at ambient temp., having 500-2000 poise viscosity at 25 deg.C, and at most 300% volumetric expansion coefft. by a redn. of pressure to 7.6mm Hg, is new. Pref. liq. pigments contain liq. form aliphatic polyetherester and liq. form polyester as dispersant (i.e. vehicle).  
 - Liq. pigment comprises pigments (e.g. organic pigments (e.g. azo pigments), and inorganic pigments (e.g. carbon black, and bengara)) which are dispersed in dispersants (e.g. condensn. polymerisation prods. of dicarboxylic acids (e.g. adipic acid), and glycols (e.g. ethyleneglycol, and propyleneglycol)).  
 - USE/ADVANTAGE - The liq. pigment is suitable for blending into the master batch of fibre resins to colour the resin, and shows excellent workabili(Dwg. 0/0)  
 OPD - 1990-12-27  
 AN - 1992-320337 [39]

## ● PAJ / JPO

PN - JP4225072 A 19920814  
 PD - 1992-08-14  
 AP - JP19900415244 19901227  
 IN - TAJIRI KOJI; others: 02  
 PA - TEIJIN LTD  
 TI - LIQUID PIGMENT  
 AB - PURPOSE: To provide a liquid pigment for dope dyeing yarns having good operability by eliminating factors dispersing yarn quality resulted in liquid pigments and thus worsening operability.  
 - CONSTITUTION: According to the present invention, in a liquid pigment being liquid at ordinary temperature and having 500-2000 poise viscosity at 25 deg.C, a liquid pigment characterized by  $\leq 300\%$  coefficient of cubic expansion at 7.6mmHg is exemplified. The coefficient of cubic expansion is expressed by the following formula: Coefficient of cubic expansion =  $V_1/V_0 \times 100\%$  [wherein  $V_0$  represents the volume when a liquid pigment is put in a definite vessel at ordinary pressure (1 atom) and  $V_1$  represents the volume when pressure in the vessel is reduced by sucking with a vacuum pump and the pressure becomes 7.6mmHg expressed in terms of gauge pressure].  
 SI - D01F6/90



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平4-225072

(43) 公開日 平成4年(1992)8月14日

(51) Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 67/46		7306-4H		
C 0 8 K 5/00	K A J	7167-4 J		
5/10		7167-4 J		
C 0 9 D 17/00	P U J	6939-4 J		
D 0 1 F 1/04		7199-3B		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平2-415244

(22) 出願日 平成2年(1990)12月27日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 田尻 浩二

広島県三原市円一町1834番地 帝人株式会社三原事業所内

(72) 発明者 足立 照彦

広島県三原市円一町1834番地 帝人株式会社三原事業所内

(72) 発明者 湯上 克弘

広島県三原市円一町1834番地 帝人株式会社三原事業所内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 リキッド顔料

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、上記リキッド顔料に起因する糸品質のバラツキ、操業性の悪化の要因を排除して、操業性に優れた原着糸用リキッド顔料を提供することにある。

【構成】 本発明によれば、常温で液状であり、25℃の粘度が500以上、2,000ポイズ以下のリキッド顔料において、7.6mmHgでの体積膨脹率が300%以下であることを特徴とするリキッド顔料が提供される。

上記の体積膨脹率は、次式で表される。

$$\text{体積膨脹率} = V1/V0 \times 100 (\%)$$

【ここで、V0はリキッド顔料を常圧(1気圧)で一定の容器に入れたときの体積を、V1は真空ポンプで吸引して容器内の圧力を減圧し、ゲージ圧で7.6mmHgになった時の体積を表わす。】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 常温で液状であり、25℃の粘度が500ポイズ以上2,000ポイズ以下のリキッド顔料において、7.6mmHgまで減圧したときの体積膨脹率が300%以下であることを特徴とするリキッド顔料。

【請求項2】 分散剤が液状脂肪族ポリエステルである請求項1記載のリキッド顔料。

【請求項3】 分散剤が液状脂肪族ポリエーテルエステルである請求項1記載のリキッド顔料。

【請求項4】 分散剤のOH値が30~120mg・KOH/gである請求項1または2記載のリキッド顔料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱可塑性合成高分子を分散剤（ビヒクル）とする原着用リキッド顔料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 原着系にあっては、染色工程が省略できるという利点があることから、従来より重用され、一般衣料および産業資材用として広く用いられてきた。また、耐光堅牢性の面からも、原着系が優れていることから、近年、益々その需要が高まってきている。ところで、これらの一般衣料用途、産業資材用途では、単一色のみで用いられることは希で、各種の色の原着系の製造が要求され、これに答えるものとして、従来、マスターバッチブレンド方式が広く採用されてきた。

【0003】 しかしながら、このマスターバッチ法は、色切り替え時の供給系の清掃、エクストルダ、溶融紡糸機の導管類の洗浄などを必要とし、生産性の低下を伴うという欠点があった。そこで、このマスターバッチ方式ではなく、顔料を分散した液状の顔料分散剤（以下、“リキッド顔料”と称する）を溶融メルターの途中（例えば溶融バック部）から供給して、エクストルダや導管類を顔料分散剤で汚さずに色替えを行う、いわゆるインジェクション注入法がポリエステル繊維を中心に提案されてきた（例えば、特開昭58-149311号公報、特開昭60-45689号公報、特開昭60-45690号公報、特開昭63-117071号公報など参照）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの従来技術によるリキッド顔料をポリアミド、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン等の熱可塑性合成高分子の溶融ポリマーに注入添加した場合、操作性に問題があることがわかった。ここで用いられる液状の顔料分散剤は通常液状の脂肪族ポリエステルあるいは芳香族ポリエステルであるが、これに顔料や各種添加剤を加えリキッド顔料とすると、その粘度が高くなるのが通例である。特に顔料濃度を高くしたり、吸油量の大きい顔料を用いた場合はその粘度が500ポイズ以上、時

には1,000ポイズ以上になる。

【0005】 所で、このようなリキッド顔料を用いて、原着糸を製造した場合、良く観察すると、糸の長が手方向に色の薄い部分が生じることがわかった。また時々、紡糸の状態が悪くなり、紡糸断糸が多発するという問題もあることも判明した。

【0006】 本発明は、上記リキッド顔料に起因する糸品質のバラツキ、操作性の悪化の要因を排除して、操作性に優れた原着糸用リキッド顔料を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、常温で液状であり、25℃の粘度が500以上、2,000ポイズ以下のリキッド顔料において、7.6mmHgまで減圧したときの体積膨脹率が300%以下であることを特徴とするリキッド顔料が提供される。

【0008】 上記の体積膨脹率は次式で表される。

【0009】 体積膨脹率 =  $V_1 / V_0 \times 100 (\%)$

【ここで、 $V_0$ はリキッド顔料を常圧（1気圧）で一定の容器に入れたときの体積を、 $V_1$ は真空ポンプで吸引して容器内の圧力を減圧し、ゲージ圧で7.6mmHgになった時の体積を表わす。】 本発明で用いる顔料分散剤（ビヒクル）は、常温で液状のポリエステルないしはポリエーテル・エステルであり、これらは単独あるいは混合して使用される。また、場合によっては、他の分散剤と混合して使用することもできる。

【0010】 上記液状ポリエステルは、主として、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、グルタル酸、水添フタル酸などの脂肪族ジカルボン酸または脂環族ジカルボン酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールなどのグリコールとを縮重合反応させたものである。

【0011】 脂肪族ジカルボン酸としては、炭素数3~8のものが好ましく、中でもアジピン酸が最も好ましい。また、前記ジカルボン酸のほかに、酸成分としてテレフタル酸、イソフタル酸、オルソイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、あるいは椰子油脂脂肪酸、オレイン酸、ラウリン酸などの一価のカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの三価以上の多価カルボン酸を適宜併用してもよい。

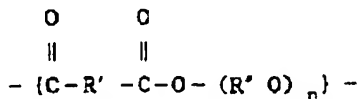
【0012】 グリコール成分としては、炭素数2~6程度のものが好ましく、特にプロピレングリコール、ブチレングリコールが最適である。また、グリコール成分のほかに、n-オクチルアルコール、イソオクチルアルコール、n-ノニルアルコールなどの一価のアルコール、またはグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビタンなどの多価アルコールなどを適宜使用することができる。

【0013】 本発明に用いる、もう一つの顔料分散剤である液状ポリエーテル・エステルとは、ジカルボン酸と

ポリオキシアルキレングリコールを主たる構成成分として重合反応を行った下記の繰り返し単位(化1)よりなるポリマーをいう。

【0014】

【化1】



〔式中、R'は炭素数2~15のアルキル基、R''は炭素数1~7のアルキル基、nは2~20の整数を表す。〕ここで、ジカルボン酸としては、例えばマロン酸、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタリンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸を挙げることができるが、その中でも炭素数3~8の脂肪族ジカルボン酸が好ましく、なかでもアジピン酸が最も好ましい。

【0015】ポリオキシアルキレングリコールとしては、例えばポリ(オキシエチレン)グリコール、ポリ(オキシプロピレン)ポリ(オキシエチレングリコール)などが挙げられる。また、これらの分子量は、2,000以下、好ましくは80~1,000程度である。さらに、耐熱性の点から見ると、グリコール成分としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの低分子量のものを有利に選ぶことも可能である。

【0016】これらの分散剤自身の数平均分子量は、好ましくは1,000~8,000、さらに好ましくは1,500~5,000の範囲である。1,000未満では耐熱性の点で問題が生じ易くなり、一方8,000を超えると粘度が高くなって顔料の混合比率を上げられなくなるため、所望の着色が得られ難くなる。

【0017】本発明に用いられる顔料としては、通常使用されている、例えばアゾ系、フタロシアニン系、ペリレン系、アントラキノン系などの有機顔料、またはカーボンブラック、ベンガラ、群青、酸化チタンなどの無機顔料などを挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではなく、場合によっては、これらの顔料の組合せ、あるいは顔料と染料を組み合わせてもよい。

【0018】本発明において、顔料と顔料分散剤の割合は、顔料100重量部に対し、顔料分散剤30~300重量部、好ましくは50~2,000重量部である。顔料分散剤が30重量部未満では、リキッド顔料の粘度が高くなりすぎて取り扱いが困難となり、一方3,000重量部を超えると着色力が劣り、分散剤が多すぎて製糸性が低下する。

【0019】なお、顔料を入れた場合の原着用リキッド顔料の粘度としては、25℃で500~2,000~ポイズの範囲であればよい。500未満では顔料と顔料分散剤が分散し易くなり、一方2,000を超えると取扱

いが困難となって生産性が低下する。勿論、このリキッド顔料は常温(通常は25℃から30℃程度)で液状であることが前提となる。

【0020】このようなリキッド顔料において、本発明の特徴とするところは、該リキッド顔料を7.6mmHgまで減圧したときの体積膨脹率を300%以下に調整したことにある。この体積膨脹率は、外見上は分からないが、リキッド顔料中にガス、気泡等が抱き込まれており、それが減圧により膨脹する現象を定量的に表したものと云える。

【0021】この“体積膨脹率が300%以下”であることの意義については〔作用〕の項で詳述する。

【0022】本発明のポリアミド原着用リキッド顔料は、例えば分散剤、各顔料および他の添加剤を混合し、混練り機で分散混合することにより調製することができる。

【0023】なお、分散剤としてのポリエーテル・エステル、あるいはポリエステル(OH価は、基質ポリマーへの分散性を向上させるために、30~120mg・KOH/g、好ましくは35~80mg・KOH/gにコントロールすることが好ましい。OH価が30mg・KOH/g未満では顔料分散剤として汎用的に用いることができず、一方120mg・KOH/gを超えると耐熱性の点で問題が生じる。

【0024】また、このOH価のコントロールは、ポリエステルの場合は酸成分に対してアルコール(グリコール)成分を過剰に加えること、または多価アルコールの比率を増すことなどにより達成することができる。例えば、酸成分1モルに対しアルコール(グリコール)成分1.1~2.0モル、好ましくは1.2~1.5モルの範囲を選ぶことにより、容易に目的のものを調製できる。

【0025】このようにして得られた液状ポリエステルは、粘度調整あるいは分散性の向上のために変性することも可能であり、例えばOH基と容易に反応するジソシアナート類を添加して液状ポリエステルを結合させる方法などが挙げられる。

【0026】また、このジソシアナートとしては、例えば2,4-トリレンジソシアナート、ヘキサメチレンジソシアナートなどを挙げることができる。

【0027】一方、ポリエーテル・エステルの場合も、前記液状ポリエステルと同様に、酸成分に対するグリコール成分の量を過剰に加えることにより達成できる。

【0028】なお、OH価の調整のために、前記ポリオキシアルキレングリコール成分のほかに、例えばn-オクタールアルコール、イソオクタールアルコール、n-ノニルアルコールなどの一価のアルコール、エチレングリコール、1,3-プロピレンジオール、1,4-ブタンジオールなどの二価のアルコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリ

スリトール、ソルビトールなどの多価アルコールを適宜使用することも可能である。

【0029】本発明のリキッド顔料を用いて原着糸を製造するには、常法に従い、例えば溶融ポリマーの導管部へギアポンプを用いてリキッド顔料を注入供給し、スタティックミキサーで混練りしたのち、口金より吐出、冷却、延伸、加工すればよい。

【0030】このようにして得られる原着糸は、糸中に顔料成分として0.01~2重量%、特に0.1~1.5重量%、顔料分散剤として6重量%以下、特に0.1~3.0重量%含有されるものが好ましい。原着糸中の顔料成分が0.01重量%未満では着色力が劣り、原着の特徴がでず、一方2重量%を超えると製糸性が不良となる。一方、原着糸中の顔料分散剤が6重量%を超えると製糸性が不良となる。

【0031】

【作用】先にも述べたように、リキッド顔料にあっては、顔料濃度を濃くしたり、吸油量の大きい顔料が用いられるため、その粘度は益々高くなる傾向にある。これらのリキッド顔料を用いて原着糸を製造した場合、色斑や、紡糸断糸が生じていたわけであるが、その原因については未だ解析されていない。そこで、いろいろな粘度のリキッド顔料を評価していくうちに、比較的粘度の高い、流動性の低いリキッド顔料にその傾向の大きいことがわかった。とくにその粘度が500ポイズ以上、特に1,000ポイズ以上になるとその傾向が、大きいことがわかった。また、溶融紡糸時の吐出糸条をよく観察すると断糸発生時には気泡らしきものが介在している可能性もあった。

【0032】本発明者らは、これらの知見に基づいてその解決手段について種々検討した結果、リキッド顔料の中に気泡のかたまりが存在し、これに起因してリキッド顔料の流れが不均一になり、時には供給が一時中断することがあることを究ぎとめた。そして、この現象を更に良く整理観察すると、リキッド顔料を常圧(760mmHg)より減圧し、7.6mmHg(1/10気圧)の圧力にした場合の体積膨脹率が300%を越えるとこのトラブルが頻発することが判明したのである。

【0033】一般に粘性の高いリキッド顔料、特に流動性の少ないチクソトロピックなリキッド顔料は気泡を巻き込み易く、また一旦巻き込んだ気泡は、なかなか取れ

難いものと推定される。これまで、粘性の高いリキッド顔料をして、その7.6mmHg下での体積膨脹率を300%以下に特定することにより、改善された操業性を得る、という考えはなかったのである。リキッド顔料から気泡やガスを抜くには、リキッド顔料に強い面剪断を掛けつつ、真空で吸引すればよい。面剪断を掛ける手段としてはローラミルなどで混練する方法がある。静地で脱泡するには、高真空で時間を掛けることが必要である。いずれにしても、リキッド顔料として、7.6mmHgの圧力下での体積膨脹率が300%以下になるまで脱泡をしたものを用いない限り、安定な操業性と高品質(色斑解消)が確保されない。

【0034】

【実施例1】以下実施例をあげ、本発明を更に詳しく説明する。リキッド顔料用ビヒクルとして、アジピン酸1モルに1,4-ブチレングリコール1.3モルの割合で常法により重縮合させ、数平均分子量2300、OH価45mg.KOH/gの液状ポリエステルを得た。このビヒクル70部に対して、有機顔料(フタロシアニンブルー2部)、無機顔料(コバルトブルー27部、カーボンブラック1部)を混合して顔料濃度30%、粘度1200ポイズのリキッド顔料を調整した。ビヒクルと顔料との混合・混練にあたっては、3軸のロールミル機を用いた。この従来の方式によるリキッド顔料を7.6mmHgまで真空で引くと、その体積膨脹率は1100%となった(従来例)。

【0035】一方、このリキッド顔料をプラネタリーミキサーで攪拌しながら高真空で吸引できるようにした工夫した装置で7.6mmHgでの体積膨脹率がそれぞれ400%、280%、130%および1.0mmHgでの体積膨脹率が130%になるまで、ガスを吸引して脱泡を行ったサンプルを作成して紡糸テストを実施した。これらのリキッド顔料をポリアミド(ナイロン-6)の溶融紡糸の際に、口金直上のバック部にスタチックミキサー40段を介して1.5%添加した。

【0036】これらのサンプルについて、溶融紡糸時の製糸性(気泡断糸)、糸の長手方向の色斑を評価した。下記の表1に示すとうり、本発明の体積膨脹率を満足するサンプルのみが良い操業性を示した。

【0037】

【表1】

表1

体積膨脹率(%) / 圧力(mmHg)	糸の長手方向の色斑	操業性(断糸率)
比較例1100(%) / 7.6mmHg	不良	9.8%
比較例400(%) / 7.6mmHg	若干有り	6.0%
本発明280(%) / 7.6mmHg	良	2.0%
本発明180(%) / 7.6mmHg	良	1.8%
本発明130(%) / 1.0mmHg	良	1.5%

## 【0038】

【実施例2】アジピン酸1モルに対し、エチレングリコール0.5モル、ジエチレングリコール0.8モルの割合で添加して重縮合させ、数平均分子量2,400、OH価40mg・KOH/gの液状ポリエーテル・エステルを得、これをリキッド顔料用ビヒクルとした。このビヒクルにカーボンブラック=1.0%、チタニイエロー=31.0%、弁柄=4.0%、シアニンプール=4.0% (顔料濃度合計=40%)を添加し、予め高剪断ミキサーで攪拌した後、3軸のロールミル機で混練してリキッド顔料とした。このリキッド顔料の25℃での粘度は1440ポイズであった。

【0039】このリキッド顔料をそのままナイロン-6ポリマーに原着用着色剤として使用した場合と、使用に先立って上記リキッド顔料をタンクに充填し、タンク下部よりプランジャーポンプで取りだし、タンク上部に薄膜状に広げて循環しながら戻しつつ、特別にタンク上部より真空ポンプで真空度と吸引時間を替えて、リキッド顔料に含まれる泡を脱泡し、本発明に供するサンプルを作成した。

【0040】その脱泡条件と1気圧から7.6mmHgおよび1.0mmHgまで減圧した時の体積膨脹率との関係を表に示す。

## 【0041】

## 【表2】

\*

表2

サンプル名	脱泡時の真空度	真空脱泡時間	体積膨脹率(%)
比較-A	-	0分	1400
比較-B	7.6mmHg	5	350
本発明-1	7.6mmHg	10	280
本発明-2	7.6mmHg	30	180
本発明-3	1.0mmHg	30	150

次にナイロン-6ポリマーをエクストルーダーで250℃で熔融し、それぞれ4つのギアポンプに分配して計量し、バック、口金を経て1300デニール、68フィラメントの糸を紡糸し、直接延伸、捲縮加工を行った。その際、バックの中にケニックスタイプのスタティックミキサーを40段組み込んだバックを用い、熔融ポリマーと別途供給するリキッド顔料を混合、混練した。リキッド顔料は、それぞれバックまえ毎にリキッド顔料を定量供給するギアポンプによって、ナイロンポリマーに対し2wt%になる様に計量され、直接バックに供給された。そしてその際の紡糸の工程調子および色斑について(表3)に示す。

## 【0042】

## 【表3】

\*

40

表3

	比較-A	比較-B	本発明1	本発明2	本発明3
紡糸時の断糸率%	11.8	6.7	2.8	2.0	1.5
糸長手方向の色斑	大	小	なし	なし	なし

## 【0043】

【効果】本発明は、減圧下での体積膨脹率を目安に、リ

キッド顔料内のガスや気泡を一定以下にコントロールしておくことにより、実際に操業する上で取扱性に優れ、

もって真に実用化できるリキッド顔料を提供することに成功したもので、これによって、断糸の懸念のない優れ

た操作性の下に長手方向に色斑のない原着糸を実現できたものである。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 P	1/52	7306-4H		
	1/60	7306-4H		
	3/52	7306-4H		
// D 0 1 F	6/90	3 0 1	7199-3B	